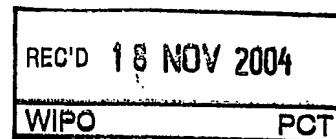


24. 9. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 2 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 3 2 1 3 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 3 2 1 3 5]

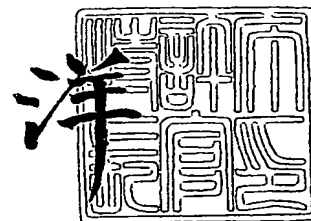
出 願 人 ダイキン工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 JP-14183
【提出日】 平成15年 9月24日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08F214/18
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作
 所内
 【氏名】 田中 宏幸
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作
 所内
 【氏名】 野口 剛
【特許出願人】
 【識別番号】 000002853
 【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100065226
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 朝日奈 宗太
 【電話番号】 06-6943-8922
【選任した代理人】
 【識別番号】 100098257
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 佐木 啓二
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001627
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9806918

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

パーフルオロトリ－n－ブチルアミンに 6 0℃で 7 0 時間浸漬し、取り出し後、9 0℃で 5 時間、1 2 5℃で 5 時間および 2 0 0℃で 1 0 時間乾燥させたときのシール材の重量減少率が、1 重量%以下であるパーフルオロエラストマーシール材。

【請求項 2】

パーフルオロエラストマー成形品を、6 0℃で 7 0 時間浸漬した時の前記成形品に対する膨潤率が 5 0 %以上である溶剤で処理する工程を含むパーフルオロエラストマーシール材の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】パーフルオロエラストマーシール材

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定条件下で測定したシール材の重量減少率が1重量%以下であるパーフルオロエラストマーシール材およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

テトラフルオロエチレン（TFE）-パーフルオロビニルエーテル系のパーフルオロエラストマーは、その卓抜した耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性を示すことから、過酷な環境下で使用されるOリング、ステムシール、シャフトシールなどのシール材として自動車工業、半導体工業、化学工業などの分野において広く用いられている。

【0003】

これらのパーフルオロエラストマーシール材は、通常、パーフルオロエラストマーと架橋剤、充填剤、各種添加剤をロール等により混合した後、プレス加硫して製造される。さらにその後、性能を高めるための二次加硫を施すことが一般的である。しかしながら、加工時に受ける応力や二次加硫時における加熱により、高分子量体であるパーフルオロエラストマーの分子鎖が切断され、その結果、低分子量物や未架橋ポリマーが生じてしまう。この低分子量物や未架橋ポリマーを多く含むパーフルオロエラストマーからなるシール材は、使用時に、シール材が装着された部分の相手材に固着し、シール材の脱着を困難にしたり、動的な箇所においては、装置の動作に悪影響を及ぼす。さらには、ブリードアウトした低分子量物や未架橋ポリマーによる相手材の汚染や腐食または変色を起こすなどの問題がある。該低分子量物および未架橋ポリマーは、重合時のみではなく、加工段階においても発生するため、重合法の改良により低分子量物等を低減することでは改善することができず、加工後に低分子量物等を除去する必要性がある。

【0004】

フッ素ゴム製シール材からのアウトガスを低減し、そのシール材が装着された真空チャンバーの汚染を防ぐ方法として、架橋されたフッ素ゴムを水などの溶剤に接触させる方法が開示されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、特許文献1に記載されている溶剤では、パーフルオロエラストマーは十分に膨潤しないため、加工時等に生じた低分子量物を成形品内部から十分に除去することはできない。その結果、シール材の固着および汚染を防止することはできない。

【0005】

また、真空性能改良のために複合構造Oリングのゴム製芯材の処理として、超臨界抽出処理によるアウトガス除去法が開示されている（例えば、特許文献2または3参照）。しかし、これらの方法は、直接ベースとなるゴム基材の固着性を改良するものではない。

【0006】

したがって、固着強度の増大やシール材の接触部の汚染、腐食および変色の原因となる低分子量物等の除去方法、および低分子量物等の除去されたパーフルオロエラストマーシール材はいまだ存在しないのが現状である。

【0007】

【特許文献1】特開平6-107803号公報

【特許文献2】特開平10-38089号公報

【特許文献3】特開2000-55204号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、相手材との固着強度、接触面の汚染、腐食および変色が改善された、特定条件下で測定したシール材の重量減少率が1重量%以下であるパーフルオロエラストマーシール材およびその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】**【0009】**

すなわち、本発明は、パーフルオロトリ－n－ブチルアミンに60℃で70時間浸漬し、取り出し後、90℃で5時間、125℃で5時間および200℃で10時間乾燥させたときのシール材の重量減少率が、1重量%以下であるパーフルオロエラストマーシール材に関する。

【0010】

また、本発明は、パーフルオロエラストマー成形品を、60℃で70時間浸漬した時の前記成形品に対する膨潤率が50%以上である溶剤で処理する工程を含むパーフルオロエラストマーシール材の製造方法に関する。

【発明の効果】**【0011】**

本発明は、固着強度ならびにシール材との接触面の汚染、腐食および変色が改善された、特定条件下で測定したシール材の重量減少率が1重量%以下であるパーフルオロエラストマーシール材を提供する。さらに、本発明は、パーフルオロエラストマー成形品を、60℃で70時間浸漬した時の膨潤率が50%以上である溶剤で処理する工程を含む製造方法であって、未架橋ポリマーおよび低分子量物を大幅に除去できるパーフルオロエラストマーシール材の製造方法を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】**【0012】**

本発明のパーフルオロエラストマーシール材は、パーフルオロトリ－n－ブチルアミンに、60℃で70時間浸漬し、取り出し後、90℃で5時間、125℃で5時間および200℃で10時間乾燥させたときのシール材の重量減少率が、1重量%以下であり、より好ましくは0.5重量%以下であり、とくに好ましくは0.1重量%以下である。重量減少率が、1重量%より多いと、相手材と強固に固着し、場合によっては相手材を汚染、腐食させる傾向にある。シール材の重量減少は、パーフルオロエラストマーシール材中に存在する未架橋ポリマーおよび低分子量物が、パーフルオロトリ－n－ブチルアミンに溶出することに起因するものである。ここで、未架橋ポリマーとは、シール材成形時に架橋されなかったポリマー、または架橋が切断されたポリマーなどである。低分子量物とは、重合時から残存する物、シール材成形時に十分に架橋されなかったもの、シール材として成形する際の加工時に受ける応力や、二次加硫時における加熱により、高分子量エラストマーの分子鎖が切断されてできる物などである。低分子量物とは、数平均分子量が10000以下のものをいう。

【0013】

シール材の重量減少率の測定は、

- (1) 未処理のパーフルオロエラストマーシール材の重量を測定し (A g)、
 - (2) シール材をパーフルオロトリ－n－ブチルアミンに60℃で70時間浸漬し、取り出し後、90℃で5時間、125℃で5時間および200℃で10時間乾燥し
 - (3) 乾燥後のシール材の重量を測定する (B g)
- ことにより行われる。シール材の重量減少率は、 $(A - B) / A \times 100$ (重量%) により計算される。

【0014】

また、重量減少率測定用の抽出溶剤として、パーフルオロトリ－n－ブチルアミンを使用するのは、あらゆるパーフルオロエラストマーを十分に膨潤させることができるためである。

【0015】

本発明で好適に使用され得るパーフルオロエラストマーとしては、シール材用、とくに半導体製造装置のシール材用に用いられているものであればとくに制限はない。ここで、パーフルオロエラストマーとは、構成単位の90モル%以上がパーフルオロオレフィンから構成されているエラストマーをいう。

【0016】

パーフルオロエラストマーとしては、パーフルオロゴム (a)、熱可塑性パーフルオロゴム (b)、およびこれらのパーフルオロゴムからなるゴム組成物などがあげられる。

【0017】

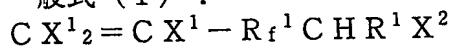
パーフルオロゴム (a) としては、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ (アルキルビニルエーテル)／架橋部位を与える単量体からなるものなどがあげられる。その組成は、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) が、50～90／10～50 (モル%) であることが好ましく、より好ましくは、50～80／20～50 (モル%) であり、さらに好ましくは、55～70／30～45 (モル%) である。また、架橋部位を与える単量体は、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) の合計量に対して、0～5モル%であることが好ましく、0～2モル%であることがより好ましい。これらの組成の範囲を外れると、ゴム弾性体としての性質が失われ、樹脂に近い性質となる傾向がある。

【0018】

この場合のパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) としては、たとえばパーフルオロ (メチルビニルエーテル)、パーフルオロ (エチルビニルエーテル)、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ (ブチルビニルエーテル) などがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または任意に組合わせて用いることができる。

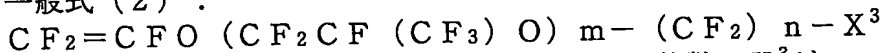
【0019】

架橋部位を与える単量体としては、たとえば、
一般式 (1) :



(式中、 X^1 は、H、F または CH_3 、 R_f^1 は、フルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロポリオキシアルキレン基またはパーフルオロポリオキシアルキレン基、 R^1 は、H または CH_3 、 X^2 は、ヨウ素または臭素) で表されるヨウ素または臭素含有単量体、

一般式 (2) :



(式中、 m は、0～5の整数、 n は、1～3の整数、 X^3 は、ニトリル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、または臭素基) で表されるような単量体などがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または任意に組合わせて用いることができる。このヨウ素、臭素、ニトリル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が架橋点として機能することができる。

【0020】

パーフルオロゴム (a) は、常法により製造することができる。

【0021】

パーフルオロゴム (a) の具体例としては、国際公開97/24381パンフレット、特公昭61-57324号公報、特公平4-81608号公報、特公平5-13961号公報などに記載されているパーフルオロゴムなどがあげられる。

【0022】

熱可塑性パーフルオロゴム (b) としては、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントおよび非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントのそれぞれの構成単位の90モル%以上がパーフルオロオレフィンである含フッ素多元セグメント化ポリマーがあげられる。

【0023】

まず、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントについて説明する。エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは重合体に柔軟性を付与し、ガラス転移点が25℃以下、好ましくは0℃以下である。その構成単位の90モル%以上を構成するパーフルオロオレフィンとしては、たとえばテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、

一般式 (3) :

$\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CFYO})_p-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q-\text{R}_f^2$
 (式中、Yは、Fまたは CF_3 、 R_f^2 は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基、pは、0~5の整数、qは、0~5の整数)で表されるフルオロビニルエーテルなどがあげられる。

【0024】

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを構成するパーフルオロオレフィン以外の構成単位としては、たとえばビニリデンフルオリド、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、フッ化ビニルなどの含フッ素単量体、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテルなどの非フッ素単量体などであればよい。

【0025】

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの好ましい例としては、テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)/架橋部位を与える単量体からなるポリマー鎖があげられる。その組成は、テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)が、50~85/50~15(モル%)であり、架橋部位を与える単量体が、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)の合計量に対して、0~5モル%であることが好ましい。

【0026】

架橋部位を与える単量体としては、たとえば、一般式(1)で表されるヨウ素または臭素含有単量体、一般式(2)で表されるような単量体などがあげられる。

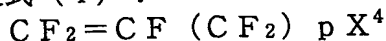
【0027】

このヨウ素、臭素、ニトリル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が架橋点として機能することができる。

【0028】

つぎに、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントについて説明する。非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上を構成するパーフルオロオレフィンとしては、たとえばテトラフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、ヘキサフルオロプロピレン、

一般式(4) :



(式中、pは、1~10の整数、 X^4 は、F)で表される化合物、パーフルオロ-2-ブテンなどがあげられる。

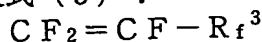
【0029】

非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを構成するパーフルオロオレフィン以外の構成単位としては、たとえばビニリデンフルオリド、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、フッ化ビニルなどの含フッ素単量体、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテルなどの非フッ素単量体などであればよい。

【0030】

非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの好ましい例としては、テトラフルオロエチレン85~100モル%および

一般式(5) :



(式中、 R_f^3 は、 R_f^4 または $-\text{OR}_f^4$ であり、 R_f^4 は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基)で表される化合物0~15モル%からなる非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントがあげられる。

【0031】

また、得られる熱可塑性フッ素ゴム(含フッ素多元セグメント化ポリマー)の耐熱性という点から、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの結晶融点は、150℃以

上、さらに200～360℃であるのが好ましい。

【0032】

つまり、含フッ素多元セグメント化ポリマーは、1分子中にエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントがブロックやグラフトの形態で結合した含フッ素多元セグメント化ポリマーであることが重要である。

【0033】

そこで、含フッ素多元セグメント化ポリマーの製造方法としては、エラストマー性セグメントと非エラストマー性セグメントとをブロックやグラフトなどの形態でつなぎ、含フッ素多元セグメント化ポリマーとするべく、公知の種々の方法が採用できるが、なかでも特公昭58-4728号公報などに示されたブロック型の含フッ素多元セグメント化ポリマーの製法や、特開昭62-34324号公報に示されたグラフト型の含フッ素多元セグメント化ポリマーの製法などが好ましく採用できる。

【0034】

とりわけ、セグメント化率（ブロック化率）も高く、均質で規則的なセグメント化ポリマーが得られることから、特公昭58-4728号公報、高分子論文集（Vol. 49、No. 10、1992）記載のいわゆるヨウ素移動重合法で合成されたブロック型の含フッ素多元セグメント化ポリマーが好ましい。

【0035】

エラストマー性セグメントは、フッ素ゴムの製造法として公知のヨウ素移動重合法で製造できる（特公昭58-4728号公報、特開昭62-12734号公報）。たとえば実質的に無酸素下で、水媒体中で、ヨウ素化合物、好ましくはジヨウ素化合物の存在下に、前記パーフルオロオレフィンと、要すれば硬化部位を与える単量体を加圧下で攪拌しながらラジカル開始剤の存在下乳化重合を行なう方法があげられる。使用するジヨウ素化合物の代表例としては、たとえば1, 3-ジヨードパーフルオロプロパン、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 3-ジヨード-2-クロロパーフルオロプロパン、1, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロパーフルオロペンタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1, 8-ジヨードパーフルオロオクタン、1, 12-ジヨードパーフルオロドデカンおよび1, 16-ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタンである。これらの化合物は単独で使用してもよく、相互に組み合わせて使用することもできる。なかでも、1, 4-ジヨードパーフルオロブタンが好ましい。ジヨウ素化合物の量は、エラストマー性セグメント全重量に対して0.01～1重量%である。

【0036】

このようにして得られるエラストマー性セグメントの末端部分は、非エラストマー性セグメントのブロック共重合の開始点となるヨウ素原子を有している。

【0037】

本発明におけるエラストマー性セグメントの製造で使用するラジカル重合開始剤は、従来からフッ素系エラストマーの重合に使用されているものと同じものであってよい。これらの開始剤には有機および無機の過氧化物ならびにアゾ化合物がある。典型的な開始剤として過硫酸塩類、過酸化カーボネート類、過酸化エステル類などがあり、好ましい開始剤として過硫酸アンモニウム（APS）があげられる。APSは単独で使用してもよく、またサルファイト類、亜硫酸塩類のような還元剤と組み合わせて使用することもできる。

【0038】

こうして得られるエラストマー性セグメントは、数平均分子量が5,000～750,000、とくに20,000～400,000のものが、得られる含フッ素多元セグメント化ポリマー全体へ柔軟性の付与、弾性の付与、機械的物性の付与の点から好ましい。

【0039】

ついで、非エラストマー性セグメントのブロック共重合は、エラストマー性セグメントの乳化重合に引き続き、単量体を非エラストマー性セグメント用に変えることにより行なうことができる。

【0040】

非エラストマー性セグメントの数平均分子量は、1,000～1,200,000、好ましくは3,000～600,000と広い幅で調整できる。

【0041】

こうして得られる熱可塑性パーフルオロゴム (b) は、エラストマー性セグメントの両側に非エラストマー性セグメントが結合したポリマー分子、エラストマー性セグメントの片側に非エラストマー性セグメントが結合したポリマー分子を主体とするものであり、非エラストマー性セグメントが結合していないエラストマー性セグメントのみのポリマー分子は、含フッ素多元セグメント化ポリマー中のセグメントとポリマー分子との合計量に対し20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。

【0042】

本発明においては、前述のようなパーフルオロゴム (a) と熱可塑性パーフルオロゴム (b) とからなる組成物を用いることもできる。

【0043】

パーフルオロゴム (a) と熱可塑性パーフルオロゴム (b) とからなるフッ素ゴム組成物としては、前記のようにして得られるパーフルオロゴム (a) と熱可塑性パーフルオロゴム (b) とを、ディスパーション状態での混合またはオープンロールなどによるドライブレンドにて任意の割合で混合して得ることができる。

【0044】

本発明のパーフルオロエラストマーシール材は、このようなパーフルオロエラストマー、加硫剤および加硫助剤からなる組成物を用いて成形する。

【0045】

加硫剤としては、採用する加硫系によって適宜選定すればよい。加硫系としてはポリアミン加硫系、ポリオール加硫系、パーオキサイド加硫系、イミダゾール加硫系のいずれも採用できる。また、トリアジン加硫系、オキサゾール加硫系、チアゾール加硫系なども採用できる。

【0046】

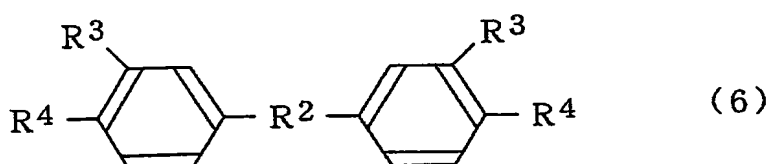
加硫剤としては、ポリオール加硫系ではたとえば、ビスフェノールAF、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ジアミノビスフェノールAFなどのポリヒドロキシ化合物が、パーオキサイド加硫系ではたとえば α 、 α' -ビス (t-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、ジクミルパーオキサイドなどの有機過酸化物が、ポリアミン加硫系ではたとえばヘキサメチレンジアミンカーバメート、N,N'-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサメチレンジアミンなどのポリアミン化合物があげられる。

【0047】

オキサゾール架橋系、イミダゾール架橋系、チアゾール架橋系に使用する架橋剤としては、たとえば一般式 (6) :

【0048】

【化1】

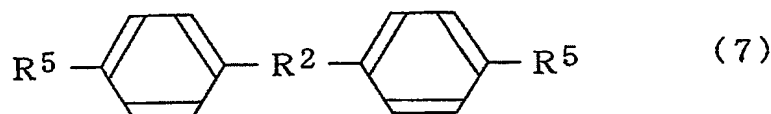


【0049】

(式中、 R^2 は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数1～10のパーフルオロアルキレン基または単結合手であり、 R^3 および R^4 は一方が $-\text{NH}_2$ であり他方が $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ または $-\text{SH}$ 、好ましくは R^3 および R^4 のいずれも $-\text{NH}_2$ である) で示されるビスジアミノフェニル系架橋剤、ビスアミノフェノール系架橋剤、ビスアミノチオフェノール系架橋剤、一般式 (7) :

【0050】

【化2】



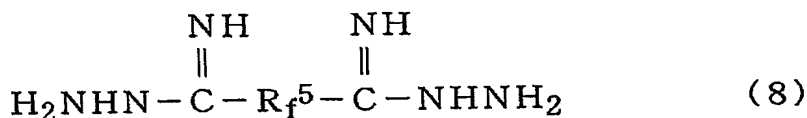
(式中、 R^2 は前記と同じ、 R^5 は $-\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NHNH}_3 \end{matrix}$ または $-\text{C} \begin{matrix} \text{NOH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$)

【0051】

で示されるビスアミドラゾン系架橋剤、一般式(8)または一般式(9)：

【0052】

【化3】

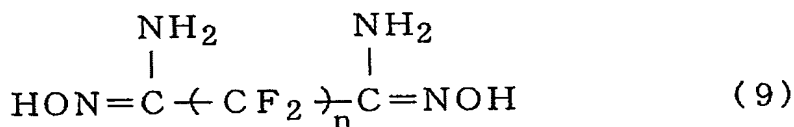


【0053】

(式中、 R_f^5 は炭素数1～10のパーフルオロアルキレン基)、

【0054】

【化4】



【0055】

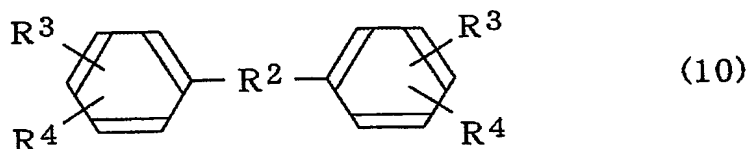
(式中、 n は1～10の整数)で示されるビスアミドキシム系架橋剤などがあげられる。これらのビスアミノフェノール系架橋剤、ビスアミノチオフェノール系架橋剤またはビスジアミノフェニル系架橋剤などは従来ニトリル基を架橋点とする架橋系に使用していたものであるが、本発明の含フッ素エラストマーが有するカルボキシル基およびアルコキシカルボニル基とも反応し、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環を形成し、架橋物を与える。

【0056】

特に好ましい架橋剤としては複数個の3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル基、3-アミノ-4-メルカプトフェニル基または一般式(10)：

【0057】

【化5】



【0058】

(式中、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は前記と同じ)で示される3,4-ジアミノフェニル基を有する化合物があげられ、具体的には、たとえば2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(一般名：ビス(アミノフェノール)AF)、2,2-ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、テトラアミノベンゼン、ビス-3,4-ジアミノフェニルメタン、ビス-3,4-ジアミノフェニルエーテル、2,2-ビス(3,4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどである。

【0059】

イミダゾール加硫系の加硫剤としては、2, 2-ビス- [3-アミノ-4- (N-メチルアミノ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス- [3-アミノ-4- (N-エチルアミノ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス- [3-アミノ-4- (N-プロピルアミノ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス- [3-アミノ-4- (N-フェニルアミノ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス- [3-アミノ-4- (N-パーフルオロフェニルアミノ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス- [3-アミノ-4- (N-ベンジルアミノ) フェニル] ヘキサフルオロプロパンなどがあげられる。しかし、これらに限られるものではない。

【0060】

加硫剤の配合量はエラストマー100重量部に対して0.01~10重量部であり、好ましくは0.1~5重量部である。加硫剤が、0.01重量部より少ないと、加硫度が不足するため、含フッ素成形品の性能が損なわれる傾向にあり、10重量部をこえると、加硫密度が高くなりすぎるため加硫時間が長くなることに加え、経済的にも好ましくない傾向にある。

【0061】

ポリオール加硫系の加硫助剤としては、各種の4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、環状アミン、1官能性アミン化合物など、通常エラストマーの加硫に使用される有機塩基が使用できる。具体例としては、たとえばテトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどの4級アンモニウム塩；ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、トリブチルアリルホスホニウムクロリド、トリブチル-2-メトキシプロピルホスホニウムクロリド、ベンジルフェニル (ジメチルアミノ) ホスホニウムクロリドなどの4級ホスホニウム塩；ベンジルメチルアミン、ベンジルエタノールアミンなどの一官能性アミン；1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -ウンデカ-7-エンなどの環状アミンなどがあげられる。

【0062】

パーオキサイド加硫系の加硫助剤としては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート (TAIC)、トリス (ジアリルアミン-s-トリアジン)、トリアリルホスファイト、N, N-ジアリルアクリルアミド、ヘキサアリルホスホルアミド、N, N, N', N'-テトラアリルテトラフタミド、N, N, N', N'-テトラアリルマロンアミド、トリビニルイソシアヌレート、2, 4, 6-トリビニルメチルトリシロキサン、トリ (5-ノルボルネン-2-メチレン) シアヌレートなどがあげられる。これらの中でも、加硫性、加硫物の物性の点から、トリアリルイソシアヌレート (TAIC) が好ましい。

【0063】

加硫助剤の配合量はエラストマー100重量部に対して、0.01~10重量部であり、好ましくは0.1~5.0重量部である。加硫助剤が、0.01重量部より少ないと、加硫時間が実用に耐えないほど長くなる傾向にあり、10重量部をこえると、加硫時間が速くなり過ぎることに加え、成形品の圧縮永久歪も低下する傾向にある。

【0064】

さらに通常の添加剤である充填材 (カーボンブラックのような無機充填材、ポリイミド樹脂粉末等の有機フィラー)、加工助剤、顔料、酸化マグネシウムのような金属酸化物、水酸化カルシウムのような金属水酸化物などを本発明の目的を損なわない限り使用してもよい。

【0065】

本発明のパーフルオロエラストマーシール材の製造方法は、パーフルオロエラストマー成形品を、60℃、70時間浸漬した時の膨潤率が50%以上である溶剤で処理する工程を含む。

【0066】

パーフルオロエラストマの成形方法としては、一般的な成形方法であれば特に限定されないが、たとえば、圧縮成形、押出し成形、トランスファー成形、射出成形など、従来公知の方法が採用できる。

【0067】

処理に使用する溶剤としては、60℃、70時間浸漬した時の膨潤率が50%以上である単一もしくは2種類以上の混合溶剤であればよく、80%以上であることがより好ましい。膨潤率が、50%未満であると、低分子量物および未架橋ポリマーの抽出に多大な時間を要する傾向にある。

【0068】

前記溶剤としては、水素原子の全てがハロゲン原子で置換されたパーハロ系溶剤が好ましく、特に水素原子の全てがフッ素原子で置換されたパーフルオロ系溶剤が好ましい。パーフルオロ系溶剤の具体例としては、パーフルオロトリ-n-ブチルアミン、パーフルオロトリエチルアミンなどのパーフルオロ3級アミン、パーフルオロ置換テトラヒドロフラン、パーフルオロベンゼン、フロリナートFC-77（住友スリーエム株式会社製）などがあげられるが、これらの中でも、取り扱い性の点から、パーフルオロトリ-n-ブチルアミン、フロリナートFC-77が好ましい。

【0069】

処理方法としては、溶剤に浸漬する方法、溶剤を噴霧する方法、ソックスレー抽出またはそれに類似する方法、超臨界抽出による方法などがあげられる。超臨界抽出法では上記溶剤をエントレーナーとして用いることで、たとえば炭酸ガスを抽出媒体とした場合でも低分子量物および未架橋ポリマーを効率よく抽出することができる。

【0070】

パーフルオロエラストマーシール材を前記溶剤に浸漬する場合の浸漬条件は、使用される溶剤の種類、およびパーフルオロエラストマーの組成などにより、適宜決めればよいが、好ましい条件としては、室温～200℃で、1～100時間浸漬することが好ましく、室温～100℃、48～70時間浸漬することがより好ましい。

【0071】

また、浸漬または噴霧等ののちに乾燥させるが、そのときの乾燥条件としては、250℃以下で、5時間以上乾燥させることが好ましく、200℃で、10時間以上乾燥させることがより好ましい。乾燥方法としては、オープンによる乾燥など一般的に使用できる方法を用いることができる。

【0072】

前記溶剤で処理することで、パーフルオロエラストマーが膨潤し、膨潤することにより発生した隙間より、低分子量物および未架橋ポリマーが溶剤に溶け出すと考えられる。

【0073】

本発明の製造方法で得られたパーフルオロエラストマーシール材は、低分子量物等の含有量が少ないため、固着強度が小さく、シール材と接触する相手材の汚染、腐食および変色も起こらない。

【実施例】

【0074】

以下に、本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0075】

製造例1

着火源をもたない内容積3リットルのステンレススチール製オートクレーブに、純水1リットルおよび乳化剤として

【0076】

【化6】



【0077】

10 g、pH調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・12水塩0.09 gを仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換し脱気したのち、600 rpmで攪拌しながら、50℃に昇温し、テトラフルオロエチレン（TFE）とパーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）の混合ガス（TFE/PMVE=25/75モル比）を、内圧が0.78 MPa・Gになるように仕込んだ。ついで、過硫酸アンモニウム（APS）の527 mg/mlの濃度の水溶液10 mlを窒素圧で圧入して反応を開始した。

【0078】

重合の進行により内圧が、0.69 MPa・Gまで降下した時点で、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ （CNVE）3 gを窒素圧にて圧入した。ついで圧力が0.78 MPa・Gになるように、TFEを4.7 gおよびPMVE 5.3 gをそれぞれ自圧にて圧入した。以後、反応の進行にともない同様にTFE、PMVEを圧入し、0.69～0.78 MPa・Gのあいだで、昇圧、降圧を繰り返すと共に、TFEとPMVEの合計量が70 g、130 g、190 gおよび250 gとなった時点でそれぞれCNVE 3 gを窒素圧で圧入した。

【0079】

重合反応の開始から19時間後、TFEおよびPMVEの合計仕込み量が、300 gになった時点で、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度21.2重量%の水性分散体1330 gを得た。

【0080】

この水性分散体のうち1196 gを水3588 gで希釈し、3.5重量%塩酸水溶液2800 g中に、攪拌しながらゆっくりと添加した。添加後5分間攪拌した後、凝析物をろ別し、得られたポリマーをさらに2 kgのHCFCl-141b中にあげ、5分間攪拌し、再びろ別した。この後このHCFCl-141bによる洗浄、ろ別の操作をさらに4回繰り返したのち、60℃で72時間真空乾燥させ、240 gのポリマーを得た。

【0081】

^{19}F -NMR分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、TFE/PMVE/CNVE=56.6/42.3/1.1モル%であった。赤外分光分析により測定したところ、カルボキシル基の特性吸収が1774.9 cm^{-1} 、1808.6 cm^{-1} 付近に、OH基の特性吸収が、3557.5 cm^{-1} および3095.2 cm^{-1} 付近に認められた。

【0082】

実施例1

製造例1で得られた末端にカルボキシル基を有するニトリル基含有含フッ素エラストマーとジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンスのポリマー・ケミストリー編、Vol.20、2381～2393頁（1982）に記載の方法で合成した架橋剤である2,2-ビス[3-アミノ-4-(N-フェニルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン（AFTA-Ph）と充填材であるカーボンブラック（Can carb社製 Thermax N-990）とを重量比100/2.83/20で混合し、オープンロールにて混練して架橋可能なフッ素ゴム組成物を調製した。

【0083】

このフッ素ゴム組成物を180℃で30分間プレスして架橋を行なったのち、さらにオープン中で290℃で18時間、オープン架橋を施し、厚さ2 mm、20 mm×15 mmの成形物を作製した。

【0084】

得られた成形品を、フロリナートFC-77（登録商標、住友スリーエム株式会社製、

主成分: $C_8F_{16}O$ に、60℃で、70時間浸漬した後（このときの膨潤率は、170%であった）、90℃で5時間、125℃で5時間および200℃で10時間乾燥させ、被験サンプルを作製した。被験サンプルの重量減少率は、0.1重量%以下であった。

【0085】

この被験サンプルの固着強度の測定結果、および変色度の評価を以下の方法により、行った。その結果を表1に示す。

【0086】**<重量減少率の測定>**

- (1) 未処理のパーフルオロエラストマーシール材の重量を測定し (A g)、
- (2) シール材をパーフルオロトリ-n-ブチルアミンに60℃で70時間浸漬し、取り出し後、該成形品を90℃に設定したオープンで5時間かけて乾燥させた後、オープンの設定温度を125℃にして5時間乾燥させ、さらに設定温度を200℃にして10時間乾燥し、
- (3) 乾燥後のシール材の重量を測定する (B g) ことにより行った。シール材の重量減少率は、 $(A - B) / A \times 100$ (重量%) により計算した。

【0087】**<シール材の膨潤率>**

- (1) 未処理のパーフルオロエラストマーシール材の体積を水中置換法により測定し (C)、
- (2) シール材を対象溶剤に60℃で70時間浸漬し、
- (3) 取り出し後、膨潤状態でのシール材の体積を測定する (D) ことにより行った。シール材の膨潤率は、 $(D - C) / C \times 100$ (%) により計算した。

【0088】**<固着強度>**

図1に示すように、2枚のSUS316板1の間に、被験サンプル2 (20mm×15mm×2mm) を置き、250℃、荷重3:700g/cm²下で20時間放置した。その後、荷重3を加えた状態のまま、室温まで放冷した後、図2に示すように、SUS316板1をせん断方向4に引っ張り、固着強度 (180度、せん断剥離) を測定した。

【0089】**<SUS316板変色度>**

固着強度測定後、SUS板から、被検サンプルをはがし、SUS板の状態を目視により観察し、以下の基準により評価した。

SUS板は変色していない ○

SUS板は変色した ×

【0090】**比較例1**

60℃、70時間浸漬した時の膨潤率が50%以上である溶剤で処理する工程を行わなかった以外は、実施例1と同様に行った。被験サンプルの重量減少率は、1.3重量%以下であった。

【0091】

この被験サンプルの固着強度の測定結果、および変色度の評価を行った結果を表1に示す。

【0092】

【表 1】

表 1

	実施例1	比較例1
固着強度(kg/cm ²)	5.6	10.5
SUS変色度	○	×

【図面の簡単な説明】

【0093】

【図1】固着強度の測定のための試験片の処理方法の説明図である。

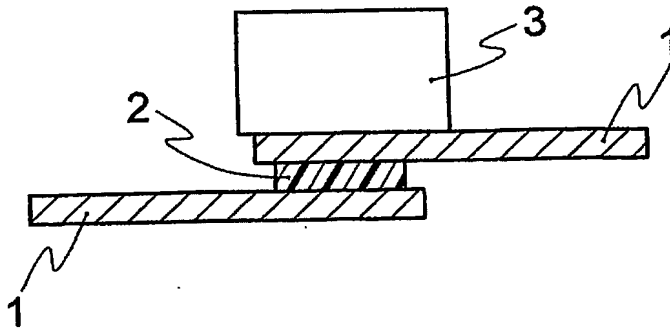
【図2】固着強度の測定方法の説明図である。

【符号の説明】

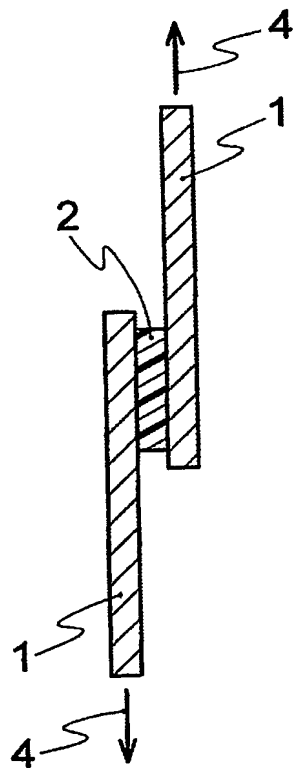
【0094】

- 1 SUS316板
- 2 被験サンプル
- 3 荷重
- 4 せん断方向

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書**【要約】**

【課題】本発明は、固着強度ならびにシール材との接触面の汚染、腐食および変色が改善された、特定条件下で測定した未架橋ポリマー成分の含有量が1重量%以下であるパーフルオロエラストマーシール材およびその製造方法を提供する。

【解決手段】パーフルオロトリ-n-ブチルアミンに60℃で70時間浸漬し、取り出し後、90℃で5時間、125℃で5時間および200℃で10時間乾燥させたときのシール材の重量減少率が、1重量%以下であるパーフルオロエラストマーシール材である。また、パーフルオロエラストマー成形品を、60℃、70時間浸漬した時の前記成形品に対する膨潤率が50%以上である溶剤で処理する工程を含むパーフルオロエラストマーシール材の製造方法である。

【選択図】なし

特願 2 0 0 3 - 3 3 2 1 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 5 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル

氏 名

ダイキン工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.